

メタン・アンモニア・空気より青酸の製造研究

第2報 青酸の得量と原料ガス中のアンモニア・メタン・酸素各分圧との関係及び生成ガス中の一酸化炭素の成因に就て

佐々木 一雄 遠藤 洪一

工 学 部 応 用 化 学 科

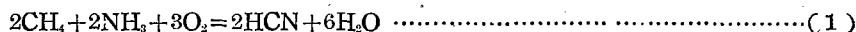
I 緒 言

曩に天然ガスを原料とする青酸製造法に関して実験を行い、青酸の得量増大条件の1として原料ガス中の酸素・アンモニア分圧比を1.7前後たらしめる事の必要なる事等を観察した。而して本青酸製造法に於ては、原料ガス中の他の成分たるメタンに関して、その濃度を如何に選べば宜しいか不明であるので、之を解明すべく実験を行い、青酸の得量と原料ガス中のアンモニア・酸素・メタン各成分の分圧との相関関係を一応明かならしめると共に生成ガス中の一酸化炭素の成因を追求し得たので、茲に報告する次第である。

II 基 礎 的 事 実

a), 熱 化 学 式

メタン・アンモニア・空気から成る混合ガスから青酸を製造する化学反応式は次の通りである。

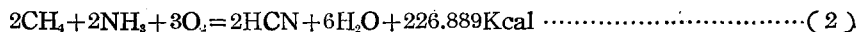


(1) 式の反応熱を Hess の定律に拠つて求めて見る。而して此際原系及び生成系に関する各物質の生成熱として第1表記載の数値を用いた。

第1表 25°C に於けるメタン・アンモニア・青酸及び水蒸気の生成熱一覧表

ガ ス	メ タ ン	ア ン モ ニ ア	青 酸	水 蒸 気
生成熱, ΔH_{298} (Kcal/mole)	-17.889	-10.96	31.1	-57.7979

第1表の数値を用いて計算すれば、第(1)式の ΔH_{298} として -226.889Kcal なる数値が得られる。即ち求めんとする熱化学式は第(2)式の通りである。



b), 理 論 反 応 温 度

若も反応の進行に當つて、系外からの熱量の出入がなく、且つ総ての反応生成物が一つの流れをなす場合には、此等の生成物は理論反応温度を保つであろう。而して斯る場合にはエンタルピーの変化は零であるから次式が成立たねばならない。

$$\Delta H = \Sigma H_p + \Sigma \Delta H_{298} - \Sigma \Delta H_r \dots\dots\dots (3)$$

式中 H_p は 25°C の標準状態を基準とせる生成系物質のエンタルピー, ΔH_{298} は標準状態に於ける反応熱, H_r は反応圏内に導入される原系物質の同じく 25°C の標準状態に於けるエンタルピーを示すものである。即ち(2)式及び酸素の代りに当該酸素量を含んだ空気をを用いた場合, 及び後者の場合に更にメタンの分圧を増加する場合に就て理論反応温度を求めて見た。なお此際留意しなければならぬ事は, 生成系物質は必ずしも(2)式の示す通りでなく他に若干の異種物質を混在する点であるが⁽¹⁾, 茲には之に触れず飽迄(2)式に基いて其の理論的計算を試みる事にした。而して計算を行うに当り原系, 生成系の諸物質の恒圧分子熱の実験式, $C_p=a+bT+cT^2$, を一括・表示すると第2表の通りである。

第2表 気体の恒圧分子熱に関する実験式, $C_p=a+bT+cT^2$, 一覧表

気 体 名	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$0^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ の 最高誤差 (%)
N_2	6.30	1.819	-0.345	1.2
H_2O	6.89	3.283	-0.343	1.0
HCN	7.01	6.600	-1.642	<3.0
CH_4	5.84	11.5	—	2.0*

* $0^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の誤差を示す

如上の各データを用い乍ら常法によつて計算せる結果を取纏めるに第3表の通りである。

第3表 理論反応温度一覧表

原 系 ($\text{g} \cdot \text{mole}$)				生 成 系 ($\text{g} \cdot \text{mole}$)				理論反応温度 ($^\circ\text{C}$)
NH_3	CH_4	O_2	N_2	HCN	H_2O	N_2	CH_4	
2	2	3	—	2	6	—	—	2,527
2	2	3	11.286	2	6	11.286	—	1,867
2	6	3	11.286	2	6	11.286	4	1,047
2	12	3	11.286	2	6	11.286	10	807

Ⅲ 実 験

a), 実験装置並に操作

実験装置並に操作に関しては, 径 11mm の反応管を径 17.5mm に拡大・変更せる以外前報の場合と大差ない。因に触媒としては純白金網触媒を用いた。其の線径は $0.065\text{mm} \sim 0.070\text{mm}$, メッシュは80メッシュ/時である。

b), 原料天然ガスの組成

本実験に用いた天然ガスの組成を表示すると第4表の通りである。

第4表 実験用天然ガスの組成一覧表

産 地 (種 別)	組 成 (%)						備 考
	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆ *	N ₂	
山形県酒田, CO ₂ 除去後	0.3	1.0	3.1	84.5	6.5	4.6	第5表中Aガスと記載
秋田県八橋, 生ガス	2.0	0.7	5.2	73.1	17.0	2.0	—
同 上, CO ₂ 除去後	0	0.7	5.3	74.6	17.4	2.0	第5.6表中Bガスと記載
山形県中野, 生ガス	9.8	1.5	3.4	72.0	2.3	11.0	—
同 上, CO ₂ 除去後	0.7	1.7	3.8	79.3	2.5	12.0	第7表中Cガスと記載

* CH₄以外の炭化水素を C₂H₆ として計算したものである。

c), 実験結果

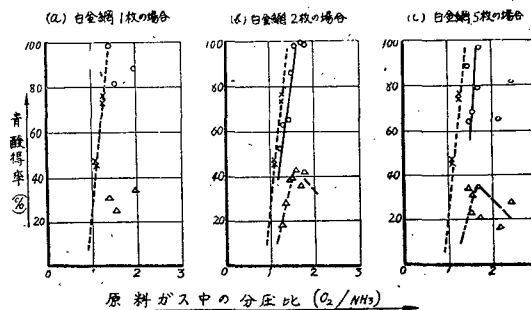
実験結果を掲げると第5, 第6, 及び第7表の通りである。因にメタン・アンモニア・空気混合ガスの分析法, 生成青酸及び未反応アンモニアの分析法, 及び青酸の得量計算法は何れも第1報に記載せるものと同一である。なお表中の生成ガス組成並に生成ガスの流量として掲げた数値は, 反応によつて生成され, 凝縮・分離された多量の水分を加えてないものである。

d), 実験結果に対する考察

i), 酸素対アンモニア分圧比と青酸得率との関係に就て

第5表に掲げた結果に就て, 第1報に於て試みたと同様の検討を行つた。即ち横軸に分圧比 (O₂/NH₃) をとり, 縦軸に青酸得率をとり両者の関係を表わせば, 白金網1枚の場合は第1図(a), 白金網2枚の場合は同図(b), 又白金網3枚の場合は同図(c)の通りである。図中○印は青酸得率 c/(a-b), 又△印は青酸得率 c/a を示したものであり, ×印は筆者等がアンモニア酸化反応の場合に於て, 畧同一目的で行つたデータ⁽²⁾を挿入したものである。

第1図 原料ガスの組成と青酸得率との関係



第5表 反 応 管 の 径 17 mm,

実験 番号	白金網 使用	原 料 ガ ス										継続時間 (min)	触媒温度 (℃)
		組 成 (%)							分 圧 比		流 量 ($\frac{1}{\text{min}}$)		
		NH ₃	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	$\frac{\text{O}_2}{\text{NH}_3}$	$\frac{\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6}{\text{NH}_3}$			
174	2	11.9	0.05	14.8	0.55	14.95	1.1 ₅	56.6	1.37	1.59	5.04	91	960~1020
175	2	11.4	0.05	15.2	0.51	13.80	1.0 ₆	58.0 ₈	1.33	1.40	5.39 ₅	90	940~1020
176	2	9.0	0.05	15.9	0.48	13.00	1.0	60.6	1.77	1.67	6.33	95	1000~1070
177	2	9.2	0.05	15.5	0.53	14.35	1.1	59.3	1.68	1.80	5.65	67	1000~1070
178	2	10.5	0.05	15.2	0.53	14.40	1.1	58.2	1.45	1.58	5.67 ₆	86	980~1030
179	2	10.5	0.05	15.5	0.49	13.90	1.0	58.5 ₆	1.48	1.51	5.52	83	970~1060
181	2	9.8	0.05	15.4	0.52	14.30	1.1	58.8	1.57	1.68	6.92	73	1000~1150
189	1	8.2	0.05	15.9	0.50	13.60	1.0 ₅	60.7	1.94	1.91	4.94	86	1010~1070
190	1	9.6	0.06	14.8	0.62	16.90	1.3	56.7	1.54	2.03	4.30	78	900~ 940
191	1	10.8	0.05	15.0	0.55	15.00	1.2	57.4	1.39	1.61	6.44	54	930~ 960
192	5	10.5	0.05	15.0	0.55	15.10	1.2	57.6	1.43	1.67	6.47	59	1000~1100
194	5	10.3	0.05	15.4	0.51	13.90	1.1	58.7	1.49	1.56	5.41 ₅	67	960~1050
196	5	10.1 ₅	0	15.1	0.60	12.80	0	60.9	1.49	1.26	5.78 ₇	61	1060~1080
198	5	9.5	0	15.3	0.70	12.50	0	62.0	1.61	1.31	6.46	70	1000~1060
200	5	8.9	0	15.4	0.90	13.20	3.1	58.5	1.73	2.18	6.31	60	910
201	5	7.5	0	16.0	0.90	12.20	2.9	60.5	2.13	2.40	6.92	72	970~ 975
202	5	6.8	0	16.5	0.80	11.10	2.6	62.2	2.42	2.40	6.71	71	1030~1040

メタン少々過剰の場合

生 成 ガ ス										未モ 反ニ 応ア ン(1)	生 成 青 酸 (1)	青酸得率(%)		備 考
組 成 (%)									流 量 ($\frac{1}{\text{min}}$)			$\left(\frac{c}{a-b}\right)$	$\left(\frac{c}{a}\right)$	
NH ₃	HCN	H ₂	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂						
9.3	2.8	7.0	0.3	0.5	7.5	6.7	0	65.9	4.09	35.021	10.438	53.2	19.1	原料天然ガスは (A) 使用
7.1	3.6	6.0	0.3	0.9	7.5	8.6	0	66.0	4.88	30.672	15.821	64.0	28.7	
6.6	4.6	5.5	0.9	1.3	8.4	3.4	0	69.3	4.88	30.801	21.327	100.0	43.1	
6.4	3.7	6.4	0.2	0.7	4.6	3.0	0	75.0	5.14	22.122	12.748	100.5	36.6	
4.7	4.6	5.3	0.7	0.9	7.5	4.2	0	72.1	5.06	20.750	20.044	65.6	39.0	
6.6	4.8	2.1	0.7	0.9	7.9	5.2	0	71.8	4.80	26.140	19.120	87.0	39.8	
6.4	5.0	2.6	1.2	1.1	8.2	3.8	0	71.7	5.93	27.657	21.613	99.0	43.6	
5.5	3.1	1.5	3.3	1.5	7.6	4.4	0	73.1	4.50	16.286	9.248	88.8	34.6	
7.5	2.8	1.9	0.2	1.9	7.5	7.2	0	71.0	3.80	22.085	8.300	82.1	25.7	
8.0	3.7	0.9	0.6	2.5	7.3	5.7	0	71.3	5.92	25.567	11.881	98.9	31.6	
6.8	3.9	13.7	0.1	0.7	9.4	2.7	0	62.7	6.10	24.537	13.924	89.5	34.7	
6.6	2.5	1.4	0.5	0.5	9.8	2.8	0	76.4	5.36	23.578	8.883	64.2	23.7	
5.7	3.3	1.2	0	0.4	8.0	6.0	0	75.4	5.62	19.598	11.273	69.2	31.4	
5.4	3.4	1.9	0	0.6	7.4	6.4	0	74.9	6.35	24.096	15.039	79.5	34.9	
7.2	2.0	1.7	0.3	2.8	7.8	11.9	0	66.3	6.08	26.256	7.280	97.9	21.6	同上 (B) 使用
6.3	1.4	1.3	0.3	1.8	8.0	17.5	0	63.4	6.18	27.805	6.277	65.5	16.8	
4.6	2.0	1.8	0.4	0.9	11.7	8.1	0	70.5	6.50	21.306	9.213	83.1	28.4	

第6表 反応管の径17 mm, メタン

実験 番号	白金網 使用枚数	原料 ガ ス										継続 時間 (min)	触媒 温度 (°C)
		組 成 (%)							分 圧 比		流 量 ($\frac{1}{\text{min}}$)		
		NH ₃	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	$\frac{\text{O}_2}{\text{NH}_3}$	$\frac{\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6}{\text{NH}_3}$			
223	3	9.1	0	13.7	1.3	18.9	4.4	52.6	1.505	2.560	5.74	53	740~750
224	3	9.7	0	14.6	1.1	15.4	3.6	55.6	1.505	1.960	5.33	48	850
225	3	10.2 ₅	0	15.0	1.0	13.4	3.2	57.1 ₅	1.462	1.620	5.33	49	980~1000
226	3	10.3	0	15.5	0.9	12.0	2.8	58.5	1.505	1.438	5.11	49	1000~1040
227	3	7.8	0	14.0	1.4	19.0	4.4	53.4	1.792	3.000	5.78	58	890~910
228	3	7.3	0	15.2	1.1	15.1	3.5	57.8	2.080	2.550	5.21	47	940~960
229	3	7.9	0	15.3	1.0	14.3	3.3	58.2	1.937	2.230	5.16	53	1030~1050
230	3	7.6	0	15.9	0.9	12.4	2.9	60.3	2.090	2.010	5.00 ₅	61	1035~1080
232	3	7.9	0	15.9	0.9	12.4	2.9	60.0	2.010	1.940	5.20	61	940~980

第7表 反応管の径17 mm, メタン

実験 番号	白金 網使用 枚数	原 料 ガ ス										継続 時間 (min)	触媒 温度 (°C)
		組 成 (%)							分 圧 比		流 量 ($\frac{1}{\text{min}}$)		
		NH ₃	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	$\frac{\text{O}_2}{\text{NH}_3}$	$\frac{\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6}{\text{NH}_3}$			
256	5	5.9	0.3	11.3	1.7	34.9	1.1	44.8	1.92	6.28	6.00	57	750~780
258	5	6.4	0.3	11.5	1.6	33.5	1.1	45.6	1.79	5.23	5.73	64	720~800

第1図を観察するに、本青酸製造法に於ける原料ガス中の酸素・アンモニア分圧比 (O_2/NH_3) が青酸得率の上に及ぼす影響は、アンモニア酸化法に於ける同一事実と全く一致し、両反応間の關聯性を誇示すると共に、白金網使用枚数の多寡の及ぼす影響に比較して決定的であり、極めて肝要なる事を首肯し得るものである。

ii), 本法遂行時の連鎖反応, 連続反応の性質並に其の進行度合に就て

メタン・アンモニア・空気より青酸の製造法に關して、其の反応機構は第1報に掲げた通りであり、茲には再び触れる必要を認めないのであるが、第5表乃至其の他の表に掲げられた生成ガスの成分に關して精査するに、第(1)式のみが進行するものとは到底首肯し難い所である。然らば如何なる反応が副次的乃至連鎖的・連続的に進行し、本反応の生成物処理の際に新しい問題を提起せしめるに至るものであろうか? 以下之に關して少しく検

の 過 剰 を 用 い た 場 合

生 成 ガ ス										未 反 応 ア ン モ ニ ア (l)	生 成 青 酸 (l)	青酸得率 (%)		備 考	
組 成 (%)												流 量 ($\frac{1}{\text{min}}$)	$(\frac{c}{a-b})$		$(\frac{c}{a})$
NH ₃	HCN	H ₂	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂							
7.5	0.2	0.5	0.8	9.5	2.4	24.2	0	54.9	5.17	20.525	0.549	7.6 _s	1.9 _s	原料天然ガスは (B)使用	
9.2	0.2	0.1	0.7	8.3	3.5	25.5	0	52.5	5.22	23.100	0.471	27.7	1.9		
7.1	1.8	0.5	1.2	1.3	10.8	7.7	0	69.6	5.66	19.737	5.084	72.0	18.9		
7.3	1.5	0.9	1.0	1.0	10.6	7.6	0	70.1	5.38	19.267	3.988	61.5	15.5		
5.2	0.4	0.3	1.1	5.8	5.6	27.8	0	53.8	5.46	16.561	1.264	13.1	4.8		
6.0	0.9	0.5	1.1	1.6	10.2	14.7	0	65.0	5.25	14.800	2.195	70.7	12.2		
6.1	1.0 _s	1.0	1.0	1.0	11.0	6.2	0	72.7	5.48	17.538	3.017	73.4	13.9		
5.5	1.1	0.7	1.1	1.5	10.8	9.3	0	70.0	5.07	17.022	3.364	54.4	14.5		
6.0	0.8	1.0	0.8	2.5	10.0	9.7	0	69.2	5.23	19.187	2.634	45.0	10.5		

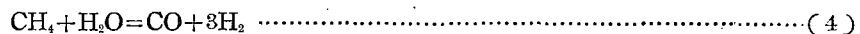
の 過 剰 量 を 極 め て 大 に し た 場 合

生 成 ガ ス										未 反 応 ア ン モ ニ ア (1)	生 成 青 酸 (1)	青酸得率 (％)		備 考	
組 成、 (％)												流 量 ($\frac{1}{\text{min}}$)	$(\frac{c}{a-b})$		$(\frac{c}{a})$
NH ₃	HCN	H ₂	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂							
6.0	1.2	0	1.6	2.9	4.8	37.4	0	46.1	4.90	16.800	3.381	99.3	16.8	原料は天然ガス(C)使用	
6.4	1.0 ₇	0	2.9	3.8	4.1	37.1	0	44.6	4.75	19.368	3.269	79.2	13.9		

討を加えて見たいと思ふ。

第5表の生成ガス組成中関心の的となるのは水素と一酸化炭素とが極めて高濃度で存在する事である。此の両者は第(1)式中に固より含まれてなく、特に一酸化炭素の成因は本反応機構からも求め難い所である。

而して生成ガス中に一酸化炭素の混在し来る原因として考えられるのは、先ず第(1)式によつて生成された水蒸気と其の際過剰に存在せるメタンとの両者に基ける水性ガス反応の生起を指摘する事が出来、なお別にメタンの熱分解によつて生じたるカーボン・ブラックが 1000°C 内外の高温度の下で燃焼するに基く可能性をも加え得るであろう。即ち此等の化学反応式は次の通りである。





然るに本実験中カーボン・ブラックの生成を観察せる事皆無とは云い難いが極めて稀であり、何れも作業条件を誤つた特殊原因に基ける結果であるので、従て正常状態の場合を論ずるに当つては、之を圈外事項として一応伏せる事とし、茲には、第(4)式を、当面せる可能性大なる反応として取上げて行く。蓋し第(1)式によつて生成された水蒸気分子は、その周辺に所在し活潑な分子運動を続けているメタン分子と衝突して水性ガス反応を営み得べき事は明かであり、之が為に当該水蒸気量に当量の一酸化炭素、換言すれば、生成靑酸の3倍のモル数に相当する一酸化炭素を発生すべきであらう事を推定し得べきが為である。

即ち如上の道行の判断に便せんが為に、第5表に就て、生成ガス中の靑酸に対する一酸化炭素のモル比、 CO/HCN 、及び靑酸に対する水素のモル比、 H_2/HCN 、等を求め、之を原料ガスの条件及び靑酸得率等と対照して別表を造れば第8表の通りである。

第8表、生成ガス中の一酸化炭素対靑酸モル比等一覧表

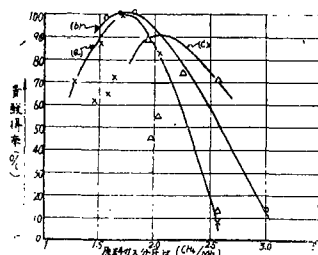
実験 番号	原料ガスの分圧比		触媒温度 (°C)	生成ガスの分圧比			靑 酸 得 率		
	O_2/NH_3	CH_4/NH_3		I, $\left(\frac{CO}{HCN}\right)$	II, $\left(\frac{H_2}{HCN}\right)$	I/3	III, $\left(\frac{c}{a-b}\right)$	IV, $\left(\frac{c}{a}\right)$	IV/III
174	1.37	1.59	960~1020	2.68	2.50	0.892	53.2	19.1	0.359
175	1.33	1.40	940~1020	2.08	1.67	0.693	64.0	28.7	0.448
176	1.77	1.67	1000~1070	1.83	1.20	0.610	100.0	43.1	0.431
177	1.68	1.80	1000~1070	1.24	1.73	0.413	100.5	36.6	0.364
178	1.45	1.58	980~1030	1.63	1.15	0.543	65.6	39.0	0.595
179	1.48	1.51	970~1060	1.65	0.43	0.550	87.0	39.8	0.458
181	1.57	1.68	1000~1150	1.64	0.52	0.560	99.0	43.6	0.450
189	1.94	1.91	1010~1070	2.45	0.48	0.817	88.8	34.6	0.390
190	1.54	2.03	900~940	2.68	0.68	0.893	82.1	25.7	0.313
191	1.39	1.61	930~960	1.98	0.24	0.660	98.9	31.6	0.320
192	1.43	1.67	1000~1100	2.41	3.51	0.802	89.5	34.7	0.388
194	1.49	1.56	960~1050	3.92	0.56	1.306	64.2	23.7	0.368
196	1.49	1.26	1060~1080	2.42	0.36	0.807	69.2	31.4	0.453
198	1.61	1.31	1000~1060	2.17	0.56	0.723	79.5	34.9	0.439
200	1.73	2.18	910	3.90	0.85	1.300	97.9	21.6	0.221
201	2.13	2.40	970~975	5.71	0.93	1.900	65.5	16.8	0.257
202	2.42	2.40	1030~1040	5.85	0.90	1.950	83.1	28.4	0.341

第8表から明かな様に、分圧比、 CO/HCN の値は2~3の例外を除いては、何れも3以下である事は生成靑酸と相対的關係を保てる範囲内の量として、本所論を進めるに都合がよく、結局第(1)式による水蒸気の生成するや否や直ちにメタンと水性ガス反応を連続反応として進めたものと認定を下し得べく、又此際、 CO/HCN の数値が3に及ばざるは化

学平衡、反応速度の關係に基ける当然の結果と認め得るであらう。

iii). 過剰メタン量と青酸得率との關係に就て

原料ガス中に過剰量のメタンを混在せしめる事によつて、触媒温度の低下が可能であり、以て白金網触媒の消耗量の低下を果し得るとしても、若し青酸得率の上に致命的悪影響を齎らすものとせば、採用し難き手段たる事は明かである。仍て第5, 第6, 及び第7表に掲げた実験結果に關して、原料ガス中の酸素対アンモニア分圧比の畧同一なもの、即ち其の比1.5, 1.7, 及び2.0の3つのグループに分ち、当該グループ毎に青酸得率と対照して点描を行い、青酸得率に關する値を不自然に陥らない様に留意し乍ら点綴して線図を画くに第2図の各(a), (b), 及び(c)の曲線の通りである。



第2図 原料ガス中のメタン・アンモニア分圧比
青酸得率との關係

第2図を觀察・吟味するに、本実験条件下では青酸の最高得率が(b)曲線上に所在し、次で(a)曲線、(c)曲線の順序なる事明かにして、従て既に述べ来つた様に、本法の正常的操作では、原料ガス中の酸素対アンモニア分圧比を1.7附近たらしめる事の重要性が、茲に於ても再確認出来たと謂うべきであらう。次に(a)曲線、(b)曲線、及び(c)曲線の何れの場合に於ても原料ガス中のメタン対アンモニアの分圧比は、本法を主導する第(1)式の要求する1対1の比率以上であり、凡そ1.7が最適である事、及び原料ガス中の酸素対アンモニア分圧比を増加せる場合には、原料ガス中のメタン対アンモニアの分圧比も亦之に正比例して高める事が好結果を齎らす条件となり得べき事等を認め得た次第である。

IV 総 括

1, メタン・アンモニア・酸素より青酸を製造する反応に於て、青酸の得率向上を図り得べき原料ガスの組成は、 $2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$ なる化学反応式の示せるメタン：アンモニア：酸素=1：1：1.5の割合を保有するものでなく、メタン：アンモニア：酸素=1.7：1：1.7の割合たらしめる事の必要性を明かにした。

2, メタン・アンモニア・酸素より青酸を製造する方法に於て、生成ガス中に多量の一酸化炭素を混在せる原因として、同法で副生された水蒸気が過剰分のメタンと水性ガス反応を連続的に進行せしめるが為ならんと推定された。因に生成一酸化炭素量は、生成青酸より算出せる理論値の40~80%が大部分であつた。

附記 本実験を遂行するに當り、遠藤栄次、岡田則治、玉田 陽、清水幸吉、矢野憲次郎諸氏の熱心な協力を得た。又山形県当局、工業技術院東京工業試験所、株式会社鉄興社、東洋高圧工業株式会社、昭和電工株式会社、広栄化学工業株式会社、東北肥料株式会社より研究費又は研究用資材の提供乃至貸与が得られた。又研究遂行に際し東京工業大学学長内田俊一博士、亀山直人博士、原龍三郎博士より御高教、御鞭撻を得た。

茲に附記して衷心より感謝の意を表する。

文 献

- (1) 第1報, 第4表 参照〔山形大學紀要(工學), 第2卷 第1号, 6頁, 昭和27年〕
- (2) 旧臨時窒素研究所報告, 第3回 第1号 117, (1931)

Hydrogen Cyanide from Methane, Ammonia, and Air.

- II. Relation between HCN yield and the partial pressures of NH_3 , CH_4 , and O_2 , and probable cause of production of CO in the product gas.

Kazuo SASAKI, Koichi ENDO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

1. It was observed that the favorable composition of the raw gas to get good conversion efficiency from ammonia to hydrogen cyanide would be $\text{CH}_4 : \text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1.7 : 1 : 1.7$, and that it was better than the ratios, $1 : 1 : 1.5$, based on the chemical reaction formula, $2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$.
2. It was assumed that the presence of a large quantity of carbon monoxide in the product gas was due to the consecutive water gas reaction between steam produced by the main reaction and methane in excess.